

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79100572.1

(22) Anmeldetag: 26.02.79

(51) Int. Cl. 2: **C 09 J 3/12**
C 08 L 77/00, C 09 D 3/00
C 08 G 69/46, C 09 D 5/00

(30) Priorität: 19.04.78 DE 2817027

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.79 Patentblatt 79/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT

(71) Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: Müller, Karl-Adolf, Dr.
Neumarkstrasse 3
D-4370 Marl(DE)

(72) Erfinder: Feldmann, Rainer, Dr.
Leverkusener Strasse 27
D-4370 Marl(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus Copolyamiden und ihre Verwendung zum Beschichten von metallischen Formkörpern.

(57) Bei einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus bei tiefen Temperaturen zu Pulvern gemahlene Copolyamiden, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam sowie mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalente Reste von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, und die durch hydrolytische Leclampolymerisation erhalten worden sind, werden auf einfachere Weise transparente Pulver erhalten, die besonders zum Beschichten von Metallteilen geeignet sind, wenn man in den Copolyamiden vor oder nach dem Mahlen in Mengen von 0,01 bis kleiner als 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Copolyamide, pulverförmige Kieselsäure verteilt, wobei bei einer durch Mahlen erhaltenen Kieselsäure deren Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, bei einer durch Fällung erhaltenen Kieselsäure die Oberfläche entsprechend $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 18 nm beträgt, und das gemahlene Pulver auf die gewünschte Korngrößenverteilung einstellt.

EP 0 004 859 A1

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG

- 1 -

O.Z. 3015

- RSP PATENTE -

Verfahren zur Herstellung von transparenten
Beschichtungspulvern aus Copolyamiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus bei tiefen Temperaturen zu Pulvern gemahlenen Copolyamiden, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam sowie mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalente Reste von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, und die durch hydrolytische Lactampolymerisation erhalten worden sind.

Die Herstellung von Polyamidpulvern ist grundsätzlich bekannt. Sie werden erhalten durch Fällen des Polyamids aus Lösungen oder Mahlen des Polyamidgranulats, vorzugsweise bei tiefen Temperaturen unter einer Inertgasatmosphäre. Es ist auch bekannt, die Beschichtungspulver in verschiedener Weise zu variieren. Jedoch hat es sich herausgestellt, daß es notwendig ist, die Herstellung der Polyamidpulver und deren Korngröße auf die Art der Verwendung abzustimmen.

Aus der DE-OS 26 31 231 ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Beschichtungspulvern aus Copolyamiden bekannt, die mindestens 30 Gewichtsprozent

- Laurinlactam enthalten. Diese Beschichtungspulver werden erhalten, indem man die Copolyamide vor dem Kaltmahlen einer molekülorientierenden Behandlung unterwirft und nach dem Mahlen auf eine bestimmte Korngrößenverteilung
- 5 sichtet. Diese Pulver sind insbesondere geeignet zum Beschichten von Glasflaschen. Dieses Verfahren ist inso-
- weit noch nicht vollbefriedigend, weil die molekül-
- orientierende Vorbehandlung langwierig und aufwendig ist.
- 10
- Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Beschichtungspulvern zur Verfügung zu stellen, die sich problemlos auftragen lassen und zu glatten Überzügen führen, die eine aus-
- 15 reichende Beständigkeit gegenüber heißen alkalischen Reinigungsmitteln aufweisen, die sich jedoch einfacher herstellen lassen. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt dadurch, daß man in den Copolyamiden vor oder nach dem Mahlen in Mengen von 0,1 bis kleiner als 0,15 Gewichts-
- 20 prozent, bezogen auf die Copolyamide, pulverförmige Kieselsäure verteilt, wobei bei einer durch Mahlen erhaltenen Kieselsäure deren Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, bei einer durch Fällern erhaltenen Kieselsäure die Oberfläche entsprechend $190 \pm$
- 25 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 18 nm beträgt, und das gemahlene Pulver auf die gewünschte Korngrößenverteilung einstellt.
- 30
- Derart ausgewählte Beschichtungspulver lassen sich wesentlich einfacher herstellen. Sie können einwandfrei versprüht werden und ergeben fehlerfreie glatte Schichten, deren Transparenz und Haftfähigkeit auch nach wiederholter Einwirkung von heißen alkalischen Reini-
- 35 gungsmitteln noch gut ist.

Geeignete Copolyamide sind solche, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam enthalten. Vorteilhaft liegt der Anteil an Laurinlactam zwischen 30 und 80, vorzugsweise zwischen 35 und 60 Gewichtsprozent. Neben Laurinlactam enthalten die Copolyamide einen oder mehrere Reste von ω -Aminosäuren mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen, wie Caprolactam, Capryllactam, Aminoundecansäure und/oder Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und äquivalente Reste von aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Trimethylhexamethylendiamin, Isophorondiamin. Vorteilhaft beträgt der Anteil der zuletzt genannten, verzweigte Diamine enthaltenden Komponente 10 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent.

Insbesondere werden als Copolyamide mindestens Terpolyamide eingesetzt. Beispielsweise seien genannt Copolyamide aus:

- 25 30 bis 80 Gewichtsprozent Laurinlactam,
10 bis 40 Gewichtsprozent Trimethylhexamethylendiamin
und/oder Isophorondiamin und die äquivalente
Menge an aliphatischen offenkettigen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und
- 30 10 bis 40 Gewichtsprozent an Resten von ω -Aminosäuren mit
4 bis 11 Kohlenstoffatomen und/oder unverzweigten
aliphatischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalenten Mengen an aliphatischen offenkettigen Dicarbonsäuren mit 4 bis
- 35 12 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignet sind solche Copolyamide, in welchen die beiden Diamine Trimethylhexamethyldiamin und Isophorondiamin in etwa äquimolaren Mengen enthalten sind.

- 5 Beispielsweise seien besonders genannt:
Copolyamid aus 58,8 Gewichtsprozent Laurinlactam, 16,9 Gewichtsprozent Caprolactam, 12,1 Gewichtsprozent Adipinsäure, 6,3 Gewichtsprozent Isophorondiamin und 5,9 Gewichtsprozent Trimethylhexamethyldiamin, Copolyamid
10 aus 57,6 Gewichtsprozent Laurinlactam, 10 Gewichtsprozent Caprolactam, 16,1 Gewichtsprozent Adipinsäure, 8,4 Gewichtsprozent Isophorondiamin und 7,9 Gewichtsprozent Trimethylhexamethyldiamin, Copolyamid aus 53,4 Gewichtsprozent Laurinlactam, 8 Gewichtsprozent Caprolactam, 10 Gewichtsprozent Isophorondiamin, 9,5 Gewichtsprozent Trimethylhexamethyldiamin, 19,1 Gewichtsprozent Adipinsäure.

- 20 Die Herstellung der Copolyamide erfolgt durch die bekannte hydrolytische Polykondensation bei Temperaturen zwischen 250 und 300 °C und gegebenenfalls in Gegenwart der bekannten kettenregelnden Substanzen, wie Adipinsäure und Phosphorsäure. Die Werte für η_{rel} liegen üblicherweise zwischen 1,45 und 1,65 (gemessen in
25 m-Kresol bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml bei 25 °C).

- Für das Herstellen der Pulver ist ausschließlich das sogenannte Kaltmahlverfahren geeignet. Die Granulate
30 werden hierbei unter einer Inertgasatmosphäre, vorzugsweise nach Vorkühlung in flüssigem Stickstoff, gemahlen, so daß das gemahlene Pulver mit einer Temperatur zwischen -50 und 0 °C, vorzugsweise zwischen -40 und -20 °C, die Mühle verläßt.

Je nach Verarbeitungsmethode werden die Pulver auf eine bestimmte Korngrößenverteilung gebracht; das geschieht üblicherweise durch Sieben oder Sichten, wobei die geeigneten Fraktionen erhalten werden. Bei einer Verarbeitung nach dem elektrostatischen Verfahren oder elektrostatischen Wirbelsinterverfahren müssen 100 bis > 50 % des Pulvers einen Kornanteil zwischen 30 und 100 μm besitzen und 0 bis < 50 % einen Kornanteil unter 30 μm . Der Feinanteil soll demnach maximal < 50 % betragen, vorzugsweise 20 bis 40 %. Größere Anteile (größer als 100 μm) dürfen nicht vorhanden sein. Bei Polyamidpulvern, die nach dem Wirbelsinterverfahren verarbeitet werden, ist dagegen eine Korngrößenverteilung zwischen 30 und 300, vorzugsweise zwischen 60 und 250 μm einzustellen.

Die pulverförmigen Kieselsäuren können vor dem Mahlen den Granulaten zugemischt werden. Dies kann durch Mischen oder Auftrommeln geschehen. Es ist aber auch möglich, sie erst den gemahlten Pulvern zuzumischen. Die pulverförmigen Kieselsäuren erfordern eine Auswahl nach Art und Menge. Die zugesetzte Menge muß, bezogen auf die Copolyamide, kleiner als 0,15 Gewichtsprozent betragen. Die optimale Menge beträgt 0,02 bis 0,1, bevorzugt 0,03 bis 0,08 Gewichtsprozent. Außerdem ist die Oberfläche und die mittlere Größe der Primärteilchen der eingesetzten Kieselsäurepulver kritisch hinsichtlich der Herstellungsmethode der Kieselsäurepulver. Gefällte Kieselsäurepulver sollen eine Oberfläche von $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen, bestimmt nach der BET-Methode (Brinauer, Emmet und Teller J. Anm. Chem. Loc. 60, 309 (1938)). Die mittlere Größe der Primärteilchen soll 18 nm betragen (Endter, Gebauer, Optik 13, 97-101 (1956)). Bei gemahlten Kieselsäurepulvern liegen die entsprechenden Werte bei $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ und 7 nm. Bevorzugt werden die gefällten Kieselsäurepulver eingesetzt. Es ist zwar bekannt, daß erst durch Zusatz von $\geq 0,2$ Gewichtsprozent Kieselsäurepulver die Wirbelbarkeit von

Thermoplastpulvern und deren Fließfähigkeit zu verbessern. Die mit solchen Pulvern erhaltenen Überzüge haben jedoch ein unruhiges und narbiges Aussehen. Nur durch die Auswahl nach Art und Menge der eingesetzten Kieselsäurepulver, als auch durch Auswahl der Copolyamide, gelingt es, sowohl einwandfreie Überzüge als auch gutes Wirbeln und Fließen der Pulver zu erreichen. Die nach der Erfindung erhaltenen Beschichtungspulver ergeben einwandfreie, harte, transparente Überzüge, die insbesondere zum Beschichten von metallischen Formkörpern eingesetzt werden, z.B. Beschlägen, wie Tür- oder Fenstergriffe, oder beschrifteten Formkörpern, wie Türschilder, insbesondere aus Aluminium und Messing. Diese Teile werden damit gegen oxidative Angriffe bzw. Anlaufen geschützt. Die Beschichtungsmittel haben gegenüber den bisher üblichen Lacken den besonderen Vorzug, daß nicht mit Lösungsmitteln gearbeitet werden muß und der Überzug wesentlich haltbarer ist gegen Abreiben als z.B. durch Lackieren erhaltene dünne Überzüge.

Die aufgetragenen Überzüge haben im allgemeinen eine Dicke von 80 bis 500, insbesondere von 80 bis 400 μm .

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die η_{rel} Lösungsviskositäten wurden bei 25 °C in m-Kresol bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml gemessen.

Beispiel 1

Ein Copolyamid, das aus 58,8 Gewichtsprozent Laurinlactam, 16,9 Gewichtsprozent Caprolactam, 12,1 Gewichtsprozent Adipinsäure, 5,9 Gewichtsprozent Trimethylhexamethylendiamin, 6,3 Gewichtsprozent Isophorondiamin und in Gegenwart von 0,05 Gewichtsprozent Phosphorsäure durch hydrolytische Polymerisation hergestellt worden ist, und mit einem η_{rel} von 1,5 (gemessen in 0,5%iger Lösung Methakresol bei 25 °C), wird mit Kühlung durch

- flüssigen Stickstoff (-190°C) vorgekühlt und bei -35°C (Temperatur des Mahlguts) gemahlen. Das Grobpulver $> 250\text{ }\mu\text{m}$ wird abgesiebt. In dieses Pulver wird in einem Schnellmischer 0,05 Gewichtsprozent einer gemahlenen
- 5 Kieselensäure mit einer Oberfläche von $300 \pm 30\text{ m}^2/\text{g}$ eingemischt. Das Pulver wirbelt und fließt gut, zeigt bei der Wirbelsinterbeschichtung glatte Oberflächen mit ausgezeichneter Transparenz. Die Beschichtung besitzt eine gute Beständigkeit beim Heißwassertest.

10

Beispiel 2

- Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, nur daß anstelle der gemahlenen 0,1 Gewichtsprozent einer gefällten
- 15 Kieselensäure mit $190\text{ m}^2/\text{g}$ zugemischt werden. Es wird ein Pulver mit den gleich guten Fließ- und Beschichtungseigenschaften wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 3

20

- Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, nur daß 0,05 Gewichtsprozent einer gefällten Kieselensäure mit $190\text{ m}^2/\text{g}$ Oberfläche zugemischt werden. Auch hier wird ein Pulver mit guter Wirbelbarkeit erhalten, das Beschichtungen
- 25 mit sehr guter Transparenz, guter Heißwasserbeständigkeit und noch glatteren Oberflächen als in den Beispielen 1 und 2 ergibt.

Vergleichsbeispiel 1

30

- Ein wie in Beispiel 1 hergestelltes Copolyamid aus 60 Gewichtsprozent Laurinlactam, 25 Gewichtsprozent Caprolactam und 15 Gewichtsprozent Adipinsäure-Hexamethylen-diaminsalz mit einem η_{rel} von 1,5 wird, wie in Beispiel
- 35 1 beschrieben, in ein Pulver umgewandelt. In dieses Pulver werden im Schnellmischer 0,2 Gewichtsprozent einer gemahlenen Kieselensäure mit einer Oberfläche von $200 \pm 25\text{ m}^2/\text{g}$ eingemischt. Das Pulver zeigt ein gutes

Wirbelverhalten, die Beschichtungen haben jedoch unruhige Oberflächen bei nicht ausreichender Transparenz. Die Beständigkeit gegenüber heißem Wasser ist befriedigend.

5 Vergleichsbeispiel 2

Ein in gleicher Weise hergestelltes Copolyamid aus 36 Gewichtsprozent Laurinlactam, 32 Gewichtsprozent Caprolactam und 32 Gewichtsprozent Adipinsäure-Hexamethylen-
10 diaminsalz mit einem η_{rel} von 1,5 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, in ein Pulver umgewandelt. In dieses Pulver werden im Schnellmischer 0,2 % einer gemahlenen
Kieselsäure mit einer Oberfläche von $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ eingemischt. Das Pulver zeigt ein gutes Wirbelverhalten,
15 die Beschichtungen haben eine gute Transparenz, bei allerdings nicht befriedigender Oberfläche und ungenügender Heißwasserbeständigkeit.

Vergleichsbeispiel 3

20

In ein wie in Beispiel 1 beschrieben hergestelltes Copolyamidpulver werden in einem Schnellmischer 0,2 Gewichtsprozent einer gefällten Kieselsäure mit einer
Oberfläche von $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ eingemischt. Das Pulver
25 wirbelt gut und gibt beim Wirbelsinterauftrag Beschichtungen mit sehr guter Transparenz, guter Heißwasserbeständigkeit, aber nicht befriedigender Oberflächenqualität.

30 Vergleichsbeispiel 4

In ein wie in Beispiel 1 beschrieben hergestelltes Copolyamidpulver werden in einem Schnellmischer 0,05 Gewichtsprozent einer gefällten Kieselsäure mit einer Oberfläche von $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ eingemischt. Das Pulver wirbelt
35 schlecht und gibt beim Wirbelsinterauftrag Beschichtungen mit schlechten Oberflächen, aber sehr guter Transparenz und guter Heißwasserbeständigkeit.

Die Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele
sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt. *fm*

O.Z. 3015

- 10 -

Tabelle 1

Copolyamid	Kieselsäure		Ober- fläche m ² /g	Menge Gew.-%	Pulver Wirbeln/ Fließen	Beschichtung		
	gefüllt	gemahlen				Ober- fläche	Trans- parenz	Beständigkeit gegen heißes Wasser
Beispiel 1		x	300 ± 30	0,05	+	+	++	+
Beispiel 2	x		190	0,1	+	+	++	+
Beispiel 3	x		190	0,05	+	++	++	+
Vergleichsbeispiel 1		x	200 ± 25	0,2	+	-	-	o
Vergleichsbeispiel 2		x	200 ± 25	0,2	+	-	+	-
Vergleichsbeispiel 3		x	200 ± 25	0,2	+	-	++	+
Vergleichsbeispiel 4		x	200 ± 25	0,05	-	-	++	+

Bewertung: ++ sehr gut

+ gut

o befriedigend

- nicht befriedigend

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus bei tiefen Temperaturen zu Pulvern gemahlenen Copolyamiden, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam sowie mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalente Reste von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, und die durch hydrolytische Lactampolymerisation erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Copolyamiden vor oder nach dem Mahlen in Mengen von 0,01 bis kleiner als 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Copolyamide, pulverförmige Kieselsäure verteilt, wobei bei einer durch Mahlen erhaltenen Kieselsäure deren Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, bei einer durch Fällungen erhaltenen Kieselsäure die Oberfläche entsprechend $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Größe der Primärteilchen 18 nm beträgt, und das gemahlene Pulver auf die gewünschte Korngrößenverteilung einstellt.
2. Verwendung der Beschichtungspulver nach Anspruch 1 zum Beschichten von metallischen Formkörpern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 0572

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - B - 1 047 425 (DU PONT)</u> * Patentansprüche * --	1,2	C 09 J 3/12 C 08 L 77/00 C 09 D 3/00 C 08 G 69/46 C 09 D 5/00
X	<u>DE - B - 1 273 195 (BASF)</u> * Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 42; Patentanspruch * --	1,2	
X	<u>DE - A - 1 944 619 (WOLFF)</u> * Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 23; Beispiele; Patentansprüche * ----	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 08 L 77/06 C 08 G 69/46 C 09 D 3/00 C 08 J 3/12 C 08 K 3/34 C 09 D 5/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenon	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-06-1979	LEROY	

EPA form 1503.1 06.78